(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro





(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 27. Oktober 2005 (27.10.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer $WO\ 2005/100328\ A1$

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07D 251/70
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/003690
- (22) Internationales Anmeldedatum:

8. April 2005 (08.04.2005)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

102004018544.1

14. April 2004 (14.04.2004) DE

- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HEISCHKEL, Yvonne [DE/DE]; Niederfeldstr.29, 68199 Mannheim (DE). WAGNER, Eva [DE/DE]; Webergasse 7, 67346 Speyer (DE). SCHNEIDER, Jörg [DE/DE]; Im Langgewann 37, 69469 Weinheim (DE). SCHWALM, Reinhold [DE/DE]; Am Hüttenwingert 6, 67157 Wachenheim (DE). SCHERR, Günter [DE/DE]; An der Mittagsweide 17, 67065 Ludwigshafen (DE). HAEBERLE, Karl [DE/DE]; Allerheiligenstrasse 15, 67346 Speyer (DE).

- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

- (54) Title: METHOD FOR PRODUCING 1,3,5-TRIAZINE CARBAMATES AND UREAS
- (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON 1,3,5-TRIAZINCARBAMATEN UND -HARNSTOFFEN
- (57) Abstract: The invention relates to a method for producing higher 1,3,5-triazine carbamates and ureas from lower 1,3,5-triazine carbamates.
- (57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von höheren 1,3,5-Triazincarbamaten und -harnstoffen aus niedrigen 1,3,5-Triazincarbamaten.



WO 2005/100328 PCT/EP2005/003690

Verfahren zur Herstellung von 1,3,5-Triazincarbamaten und -harnstoffen

Beschreibung

25

35

40

Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von 1,3,5-Triazincarbamaten und –harnstoffen aus anderen 1,3,5-Triazincarbamaten.

US 4,939,213 beschreibt die Beschichtungen, die durch Härtung von Tricarbamoyltriazinen mit aktive Wasserstoffatome enthaltenden Polyacrylaten oder Polyesterolen bei Raumtemperatur in Gegenwart eines Härtungskatalysators entstehen. Als Katalysator werden Zinnsalze sowie quaternäre und ternäre kationische Salze offenbart. In den Beispielen 7 und 8 wird die Härtung bei Raumtemperatur in Gegenwart eines Zinnkatalysators beschrieben, jedoch ohne die Angabe der Reaktionszeit.

15 US 5,565,243 beschreibt die Grundierungslacke, die Tricarbamoyltriazine mit Alkylgruppen bis zu 12 Kohlenstoffatomen und Harz als Bindemittel sowie einen Decklack
aus Polyepoxid und Vernetzer enthalten, wobei der Grundierungslack beispielsweise
mit Zinnverbindungen und der Decklack beispielsweise mit sekundären oder tertiären
Aminen gehärtet werden kann. Die Beispiele werden jeweils bei Raumtemperatur ge20 härtet.

Nachteilig an diesen Systemen ist, daß der abgespaltene niedere Alkohol aus den Tricarbamoyltriazinen nicht entweichen kann. Zudem kann durch die Härtung infolge zunehmender Vernetzung in der Beschichtung kein hoher Umsatz erzielt werden. Die Härtung bei Raumtemperatur erfordert zudem lange Reaktionszeiten. Die eingesetzten Tricarbamoyltriazine werden durch Umsetzung von hochreaktiven 1,3,5-Triazintriisocyanat mit Alkoholen, Aminen etc. hergestellt, die infolge ihrer Reaktivität schlecht lager- und transportierbar und darüberhinaus toxisch sind.

Die Darstellung von 1,3,5-Triazincarbamaten ist beispielsweise in DE-A1 101 51 564 oder WO 97/08235, S. 3, Z. 9 - 22 beschrieben. Die dort genannten Darstellungswege führen zu alkylsubstituierten 1,3,5-Triazincarbamaten. Diese Methoden sind aufgrund des stark basischen Reaktionsmediums nicht für funktionelle Gruppen wie Ester- oder Carbamatgruppen geeignet.

EP-A2 305 115 beschreibt strahlungsaktivierbare 1,3,5-Triazinverbindungen, die mindestens eine halogenhaltige Gruppe CX₃ enthalten und über UV-Belichtung eine radikalische Polymerisation photochemisch auslösen können. Weiterhin können die Triazinverbindungen radikalisch polymerisierbare Gruppen, z. B. Hydroxyethylacrylat, angebunden über eine Urethangruppe, enthalten.

EP-A 359 430 beschreibt ebenfalls halogenhaltige 1,3,5-Triazinverbindungen, die gleichzeitig eine radikalisch polymerisierbare Gruppe enthält. Derartige Verbindungen bilden unter dem Einfluss von Licht Radikale.

- Die strahlungsaktivierbaren Halogengruppen in diesen Systemen wirken sich nachteilig auf die UV-Beständigkeit solcher Verbindungen oder Beschichtungen, die solche enthalten, aus und führen zu einer erhöhten Vergilbung.
- In EP-A 366 884 sind 1,3,5-Triazinverbindungen beschrieben, die mindestens zwei vinyl-terminierte Gruppen und mindestens eine Carbamylgruppe enthalten. Diese 1,3,5-Triazinverbindungen enthalten Reaktionsprodukte von Melamin mit Aldehyden, insbesondere mit Formaldehyd. Neben den Vinylendgruppen enthalten die 1,3,5-Triazinverbindungen Methylol- und/oder alkylierte Methylolgruppen.
- Ein ähnliches System ist in EP-A 473 948 beschrieben. Es handelt sich um substituierte 1,3,5-Triazine, die durch Kondensation von Melamin mit Formaldehyd erhalten werden und ethylenisch ungesättigte Gruppen enthalten. Derartige Gruppen sind säureempfindlich.
- Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es ein Verfahren zur Herstellung von 1,3,5-Triazincarbamaten und –harnstoffen zur Verfügung zu stellen, das von un- oder wenig toxischen Verbindungen ausgehen soll und die Zielprodukte in hohen Ausbeuten bei niedrigen Reaktionszeiten liefern soll.
- 25 Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von 1,3,5-Triazincarbamaten der Formel (I),

30 aus 1,3,5-Triazincarbamaten der Formel (II),

worin

 Y^1 und Z^1 entweder beide Wasserstoff oder Y^1 eine Gruppe der Formel –(CO)-O-R⁴ und Z^1 eine Gruppe der Formel –(CO)-X¹-R¹,

5 Y² und Z² entweder beide Wasserstoff oder Y² eine Gruppe der Formel –(CO)-O-R⁵ und Z² eine Gruppe der Formel –(CO)-X²-R²,

R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ jeweils unabhängig voneinander den Rest eines Alkohols oder Amins und

 X^1 , X^2 und X^3 jeweils unabhängig voneinander Sauerstoff oder unsubstituierten Stickstoff (NH)

bedeuten.

15 in dem

10

25

30

35

40

man die Reaktion bei einer Temperatur von 40 bis 120 °C und

in Gegenwart mindestens eines Katalysators durchführt, der ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Zinnverbindungen, Cäsiumsalze, Alkalimetall(hydrogen)carbonate und tertiäre Amine.

Das erfindungsgemäße Verfahren liefert 1,3,5-Triazincarbamate und –harnstoffe in gegenüber dem Stand der Technik verbesserten Ausbeuten, so daß insbesondere die Raum-Zeit-Ausbeute bei der Herstellung verbessert ist. Durch die Erhöhung der Temperatur gegenüber der Härtung bei Raumtemperatur und die erfindungsgemäße Verfahrensführung werden Umsätze erzielt und damit Verbindungen darstellbar, die durch Umsetzung bei Raumtemperatur nicht zu erzielen wären.

Da die Temperatur im erfindungsgemäßen katalysierten Verfahren niedriger ist als bei der rein thermischen Herstellung, sind günstigere Farbzahlen erzielbar.

Die Reste R⁴, R⁵ und R⁶ sind jeweils unabhängig voneinander abgeleitet von Alkoholen R⁴OH, R⁵OH und R⁶OH, die einen Siedepunkt bei Normaldruck von 120 °C oder weniger aufweisen, bevorzugt von 100 °C oder weniger, besonders bevorzugt von 80 °C oder weniger und ganz besonders bevorzugt von 70 °C oder weniger.

Beispiele für die Reste R⁴, R⁵ und R⁶ sind jeweils unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl, womit in dieser Schrift Methyl, Ethyl, *iso*-Propyl, n-Propyl, n-Butyl, *iso*-Butyl, *sek*-Butyl und *tert*-Butyl gemeint sind, bevorzugt sind Methyl, Ethyl und n-Butyl, ganz besonders bevorzugt sind Methyl und n-Butyl und insbesondere Methyl.

Die Reste R⁴, R⁵ und R⁶ können gleich oder verschieden sein, bevorzugt handelt es sich um nicht mehr als zwei verschiedene Reste.

Bevorzugte Verbindungen (II) sind solche, in denen mindestens einer, besonders bevorzugt zwei der Reste Y¹ und Y² die Gruppen -(CO)-O-R⁴ bzw. -(CO)-O-R⁵ ist/sind. Demzufolge sind bevorzugte Verbindungen (I) solche, in denen mindestens einer, besonders bevorzugt zwei der Reste Z¹ und Z² die Gruppen -(CO)-X¹-R¹ bzw. -(CO)-X²-R² ist/sind.

10 Ganz besonders bevorzugt eingesetzte 1,3,5-Triazincarbamate (II) sind die 1,3,5-Triazin(trimethyl)carbamate, 1,3,5-Triazin(triethyl)carbamate, 1,3,5-Triazin(tri-n-butyl)carbamate oder gemischte Methyl/n-Butyl-1,3,5-Triazincarbamate.

Die Darstellung der eingesetzten 1,3,5-Triazincarbamate ist erfindungsgemäß nicht wesentlich und kann beispielsweise erfolgen wie in DE-A1 101 51 564 oder WO 97/08235, S. 3, Z. 9 - 22 beschrieben.

15

20

25

30

35

40

Die Reste R¹-X¹, R²-X² und R³-X³ sind abgeleitet von Alkoholen R¹OH, R²OH und R³OH bzw. Aminen R¹NH₂, R²NH₂ und R³NH₂.

Besonders bevorzugt im erfindungsgemäßen Verfahren sind solche Alkohole R¹OH, R²OH und R³OH bzw. Amine R¹NH₂, R²NH₂ und R³NH₂, deren niedrigst siedendes eine Siedepunktsdifferenz von mindestens 20 °C, bevorzugt mindestens 40 und besonders bevorzugt mindestens 60 °C gegenüber dem höchstsiedenden der Alkohole R⁴OH, R⁵OH und R⁶OH aufweisen.

Bei den Resten R^1 , R^2 und R^3 kann es sich beispielsweise handeln um $C_1 - C_{18}$ -Alkyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes $C_2 - C_{18}$ -Alkyl, $C_2 - C_{18}$ -Alkenyl, $C_6 - C_{12}$ -Aryl, $C_5 - C_{12}$ -Cycloalkyl oder einen fünf- bis sechsgliedrigen, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisenden Heterocyclus, wobei die genannten Reste jeweils durch Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiert sein können, sowie ferner um Reste

worin R⁷ C₁ – C₁₈-Alkyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes C₂ – C₁₈-Alkyl, C₂ – C₁₈-Alkenyl, C₆ – C₁₂-Aryl, C₅ – C₁₂-Cycloalkyl oder einen fünf- bis sechsgliedrigen, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisenden Heterocyclus, wobei die genannten Reste jeweils durch Aryl,

WO 2005/100328 PCT/EP2005/003690

Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiert sein können bedeuten kann.

Darin bedeuten C₁ - C₁₈-Alkyl und gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoffund/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte 5 Iminogruppen unterbrochenes C₂ - C₁₈-Alkyl beispielsweise gegebenenfalls durch Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C₁ - C₁₈-Alkyl beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Etylhexyl, 2,4,4-Trimethylpentyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Heptadecyl, Octadecyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,1,3,3-Tetramethyl-10 butyl, Benzyl, 1-Phenylethyl, 2-Phenylethyl, α,α -Dimethylbenzyl, Benzhydryl, p-Tolylmethyl, 1-(p-Butylphenyl)-ethyl, p-Chlorbenzyl, 2,4-Dichlorbenzyl, p-Methoxybenzyl, m-Ethoxybenzyl, 2-Cyanoethyl, 2-Cyanopropyl, 2-Methoxycarbonylethyl, 2-Ethoxycarbonylethyl, 2-Butoxycarbonylpropyl, 1,2-Di-(methoxycarbonyl)-ethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Butoxyethyl, Diethoxymethyl, Diethoxyethyl, 1,3-15 Dioxolan-2-yl, 1,3-Dioxan-2-yl, 2-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl, 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxypropyl, 2-Octyloxyethyl, Chlormethyl, 2-Chlorethyl, Trichlormethyl, Trifluormethyl, 1,1-Dimethyl-2-chlorethyl, 2-Methoxyisopropyl, 2-Ethoxyethyl, Butylthiomethyl, 2-Dodecylthioethyl, 2-Phenylthioethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Hydroxvethyl, 2-Hydroxypropyl, 3-Hydroxypropyl, 4-Hydroxybutyl, 6-Hydroxyhexyl, 2-20 Aminoethyl, 2-Aminopropyl, 3-Aminopropyl, 4-Aminobutyl, 6-Aminohexyl, 2-Methylaminoethyl, 2-Methylaminopropyl, 3-Methylaminopropyl, 4-Methylaminobutyl, 6-Methylaminohexyl, 2-Dimethylaminoethyl, 2-Dimethylaminopropyl, 3-Dimethylaminopropyl, 4-Dimethylaminobutyl, 6-Dimethylaminohexyl, 2-Hydroxy-2,2-dimethylethyl, 2-Phenoxyethyl, 2-Phenoxypropyl, 3-Phenoxypropyl, 4-Phenoxybutyl, 6-25 Phenoxy-hexyl, 2-Methoxyethyl, 2-Methoxypropyl, 3-Methoxypropyl, 4-Methoxybutyl, 6-Methoxyhexyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Ethoxypropyl, 3-Ethoxypropyl, 4-Ethoxybutyl oder 6-Ethoxyhexyl,

gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes C₂ – C₁₈-Alkyl beispielsweise 5-Hydroxy-3-oxa-pentyl, 8-Hydroxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Hydroxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Hydroxy-4-oxa-heptyl, 11-Hydroxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Hydroxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 9-Hydroxy-5-oxa-nonyl, 14-Hydroxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 5-Methoxy-3-oxa-pentyl, 8-Methoxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Methoxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Methoxy-4-oxa-heptyl, 11-Methoxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Methoxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 9-Methoxy-5-oxa-nonyl, 14-Methoxy-5,10-oxa-tetradecyl, 5-Ethoxy-3-oxa-pentyl, 8-Ethoxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Ethoxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Ethoxy-4-oxa-heptyl, 11-Ethoxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Ethoxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 9-Ethoxy-5-oxa-nonyl oder 14-Ethoxy-5,10-oxa-tetradecyl.

Die Anzahl der Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder Iminogruppen ist nicht beschränkt. In der Regel beträgt sie nicht mehr als 5 in dem Rest, bevorzugt nicht mehr als 4 und ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 3.

Weiterhin befinden sich zwischen zwei Heteroatomen in der Regel mindestens ein Kohlenstoffatom, bevorzugt mindestens zwei.

Substituierte und unsubstituierte Iminogruppen können beispielsweise Imino-, Methylimino-, *iso*-Propylimino, n-Butylimino oder *tert*-Butylimino sein.

Weiterhin bedeutet

10

15

30

35

40

gegebenenfalls durch Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes $C_2 - C_{18}$ -Alkenyl beispielsweise Vinyl, 1-Propenyl, Allyl, Methallyl, 1,1-Dimethylallyl, 2-Butenyl, 2-Hexenyl, Octenyl, Undecenyl, Dodecenyl, Octadecenyl, 2-Phenylvinyl, 2-Methoxyvinyl, 2-Ethoxyvinyl, 2-Methoxyallyl, 3-Methoxyallyl, 2-Ethoxyallyl, 3-Ethoxyallyl oder 1- oder 2-Chlorvinyl,

gegebenenfalls durch Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C₆ – C₁₂-Aryl beispielsweise Phenyl, Tolyl, Xylyl, α-Naphthyl, β-Naphthyl, 4-Diphenylyl, Chlorphenyl, Dichlorphenyl, Trichlorphenyl, Difluorphenyl, Methylphenyl, Dimethylphenyl, Trimethylphenyl, Ethylphenyl, Diethylphenyl, *iso*-Propylphenyl, tert.-Butylphenyl, Dodecylphenyl, Methoxyphenyl, Dimethoxyphenyl, Ethoxyphenyl, Hexyloxyphenyl, Methylnaphthyl, Isopropylnaphthyl, Chlornaphthyl, Ethoxynaphthyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4-6-Trimethylphenyl, 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 4-Bromphenyl, 2- oder 4-Nitrophenyl, 2,4- oder 2,6-Dinitrophenyl, 4-Dimethylaminophenyl, 4-Acetylphenyl, Methoxyethylphenyl oder Ethoxymethylphenyl,

gegebenenfalls durch Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes $C_5 - C_{12}$ -Cycloalkyl beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctyl, Cyclododecyl, Methylcyclopentyl, Dimethylcyclopentyl, Methylcyclohexyl, Dimethylcyclohexyl, Diethylcyclohexyl, Butylcyclohexyl, Methoxycyclohexyl, Dimethoxycyclohexyl, Diethoxycyclohexyl, Butylthiocyclohexyl, Chlorcyclohexyl, Dichlorcyclohexyl, Dichlorcyclopentyl sowie ein gesättigtes oder ungesättigtes bicyclisches System wie z.B. Norbornyl oder Norbornenyl und

ein fünf- bis sechsgliedriger, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisender Heterocyclus beispielsweise Furyl, Thiophenyl, Pyrryl, Pyridyl, Indolyl, Benzo-xazolyl, Dioxolyl, Dioxyl, Benzimidazolyl, Benzthiazolyl, Dimethylpyridyl, Methylchinolyl, Dimethylpyrryl, Methoxyfuryl, Dimethoxypyridyl, Difluorpyridyl, Methylthiophenyl, Isopropylthiophenyl oder tert.-Butylthiophenyl.

In einer Ausführungsform der Erfindung kann es sich bei den Alkoholen R¹OH, R²OH und R³OH um Monoole handeln, also solche Alkohole mit genau einer Hydroxyfunktion (-OH).

Bevorzugte Monoole R¹OH, R²OH und R³OH sind n-Butanol, sek-Butanol, iso-Butanol, tert.-Butanol, n-Pentanol, n-Hexanol, n-Heptanol, n-Octanol, n-Decanol, 2-Ethylhexanol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, 1,3-Propandiol-monomethylether, Laurylalkohol (1-Dodecanol), Myristylalkohol (1-Tetradecanol), Cetylalkohol (1-Hexadecanol), Stearylalkohol (1-Octadecanol), 9-cis-Octadecen-1-ol (Oleylalkohol), 9-trans-Octadecen-1-ol 9-cis-Octadecen-1,12-diol (Ricinolalkohol), all-cis-9,12-Octadecadien-1-ol (Linoleylalkohol), all-cis-9,12-Octadecatrien-1-ol (Linoleylalkohol), 1-Eicosanol (Arachidylalkohol), 9-cis-Eicosen-1-ol (Gadoleylalkohol), 1-Docosanol (Behenylalkohol), 1,3-cis-Docosen-1-ol, 1,3-trans-Docosen-1-ol (Brassidylalkohol), Cyclopent-2-en-1-ol, Cyclopent-3-en-1-ol, Cyclohex-2-en-1-ol oder Allylalkohol)

Weiterhin kann es sich um alkoxylierte Monoole der Formel

$$R^{8}$$
-O-[-X_i-]_n-H

20

handeln, worin

 R^8 C_1 – C_{18} -Alkyl, bevorzugt C_1 - C_4 -Alkyl sein kann,

25 n eine positive ganze Zahl zwischen 1 und 50, bevorzugt zwischen 1 und 30, besonders bevorzugt zwischen 1 und 20 und ganz besonders bevorzugt zwischen 2 und 10 und

jedes X_i für i = 1 bis n unabhängig voneinander ausgewählt sein kann aus der Gruppe -CH₂-CH₂-O-, -CH₂-CH(CH₃)-O-, -CH(CH₃)-CH₂-O-, -CH₂-C(CH₃)₂-O-, -C(CH₃)₂-CH₂-O-, -CH₂-CHVin-O-, -CHVin-CH₂-O-, -CH₂-CHPh-O- und -CHPh-CH₂-O-, bevorzugt aus der Gruppe -CH₂-CH₂-O-, -CH₂-CH(CH₃)-O- und -CH(CH₃)-CH₂-O-, und besonders bevorzugt -CH₂-CH₂-O-, worin Ph für Phenyl und Vin für Vinyl steht.

35

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei dem Monool um eine Verbindung, die mindestens eine, beispielsweise ein bis drei, bevorzugt ein bis zwei und besonders bevorzugt eine polymerisierbare Gruppe und genau eine Hydroxygruppe trägt.

40

Polymerisierbare Gruppen sind beispielsweise Vinylether-, Acrylat- oder Methacrylatgruppen, bevorzugt (Meth)Acrylatgruppen und besonders bevorzugt Acrylatgruppen. Beispiele für Verbindungen, die mindestens eine polymerisierbare Gruppe und genau eine Hydroxygruppe tragen sind solche der Formeln

(III) H₂C=CR⁹-CO-O-R¹⁰-OH,

5

- (IV) $H_2C=CR^9-CO-O-[-X_i-]_k-H$ oder
- (V) $H_2C=CH-O-R^{10}-OH$,
- 10 worin

R9 Wasserstoff oder Methyl, bevorzugt Wasserstoff,

R¹⁰ einen zweiwertigen linearen oder verzweigten C₂-C₁₈-, bevorzugt C₂-C₁₂-, besonders bevorzugt C₂-C₈- und ganz besonders bevorzugt C₂-C₆-Alkylenrest,

Xi die gleiche Bedeutung hat wie oben ausgeführt und

k eine positive ganze Zahl von 1 bis 20, bevorzugt von 2 bis 15, besonders bevorzugt von 2 bis 10 und ganz besonders bevorzugt von 2 bis 5

bedeutet.

Beispiele für R¹⁰ sind 1,2-Ethylen, 1,2- oder 1,3-Propylen, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butylen, 1,6-Hexylen, 1,1-Dimethyl-1,2-ethylen, 1,2-Dimethyl-1,2-ethylen, Phenylethylen, bevorzugt 1,2-Ethylen, 1,2- oder 1,3-Propylen, 1,4-Butylen oder 1,6-Hexylen, besonders bevorzugt 1,2-Ethylen, 1,2-Propylen oder 1,4-Butylen und ganz besonders bevorzugt 1,2-Ethylen.

30 Bevorzugte Verbindungen, die mindestens eine polymerisierbare Gruppe und genau eine Hydroxygruppe tragen sind Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat, 6-Hydroxyhexyl(meth)acrylat, zwei bis zehnfach, bevorzugt zwei bis fünffach ethoxylierte (Meth)Acrylsäure sowie Pentaerythrittri(meth)acrylat.

35

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann es sich bei den Alkoholen R¹OH, R²OH und R³OH um Di- oder Polyole handeln, also solche Alkohole mit zwei oder mehr als zwei Hydroxyfunktionen (-OH), bevorzugt 2 bis 6, bevorzugt bevorzugt 2 bis 4, ganz besonders bevorzugt 2 bis 3 und insbesondere 2.

40

Beispiele für Di- oder Polyole sind 1,2-Propandiol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Pentaethylenglykol, 2,2-Dimethyl-1,2-Ethandiol,

1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, But-2-en-1,4-diol, But-2-in-1,4-diol, Tricyclodecandimethanol, Trimethylolbutan, Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Neopentylglykol, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, Pentaerythrit, 2-Ethyl-1,3-Propandiol, 2-Methyl-1,3-Propandiol, 2-Ethyl-1,3-Hexandiol, 2,4-Diethyloktan-1,3-diol, Glycerin, Ditrimethylolpropan, Dipentaerythrit, Hydrochinon, Bisphenol A, Bisphenol F, Bisphenol B, Bisphenol S, 2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan, 1,1-, 1,2-, 1,3- und 1,4-Cyclohexandimethanol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, Sorbit, Mannit, Diglycerol, Threit, Erythrit, Adonit (Ribit), Arabit (Lyxit), Xylit, Dulcit (Galactit), Maltit, Isomalt, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Aminophenol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Bishydroxymethylbenzol, 2-, 3- oder 4-Hydroxybenzoesäure, 2-, 3- oder 4-Aminobenzoesäure, die jeweils gegebenenfalls alkoxyliert, bevorzugt ethoxyliert und/oder propoxyliert und besonders bevorzugt ethoxyliert sein können, Poly-THF mit einer Molmasse zwischen 162 und 2000, Poly-1,3-Propandiol mit einer Molmasse zwischen 134 und 1178 oder Polyethylenglykol mit einer Molmasse zwischen 106 und 1000.

15

20

10

In einer besonderen Ausführungsform kann auch mindestens einer der Alkohole R¹OH, R²OH und R³OH ausgewählt sein unter Polyetherolen oder Polyesterolen unter der Voraussetzung, daß gleichzeitig mindestens einer der Alkohole R¹OH, R²OH und R³OH eines der oben aufgeführten Monoole mit mindestens einer polymerisierbaren Gruppe und genau einer Hydroxygruppe ist.

Als Polyesterole kommen z.B. solche in Betracht, wie sie durch Veresterung von Polycarbonsäuren, vorzugsweise Dicarbonsäuren, mit den oben genannten Polyolen hergestellt werden können.

25

30

35

Die Ausgangsstoffe für solche Polyesterole sind dem Fachmann bekannt. Bevorzugt können als Polycarbonsäuren Oxalsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Dodekandisäure, o-Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Trimellithsäure, Azelainsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure oder Tetrahydrophthalsäure, deren Isomere und Hydrierungsprodukte sowie veresterbare Derivate, wie Anhydride oder Dialkylester, beispielsweise C₁-C₄-Alkylester, bevorzugt Methyl-, Ethyl- oder n-Butylester, der genannten Säuren eingesetzt werden.

Als Hydroxygruppen tragende Carbonsäuren oder Lactone kommen 4-

Hydroxybenzoesäure, 6-Hydroxy-2-naphthalinsäure, Pivalolacton oder ε-Caprolacton in Betracht. Als Polyole kommen die oben genannten mehrfunktionellen Alkohole, vorzugsweise Neopentylglykol, Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Pentaerythrit, Dimethylolpropionsäure oder Dimethylolbuttersäure in Betracht.

Das bevorzugte Molekulargewicht der Polyesterole beträgt bis zu 5000 g/mol, besonders bevorzugt bis zu 3000, ganz besonders bevorzugt 500 bis 2000 und insbesondere 500 bis 1500 g/mol.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann es sich bei den Aminen R¹NH₂, R²NH₂ und R³NH₂ um Monoamine handeln, also solche Amine mit genau einer Aminofunktion (-NH₂).

5

10

15

Dies können beispielsweise sein Methylamin, Ethylamin, iso-Propylamin, n-Propylamin, n-Butylamin, iso-Butylamin, sek-Butylamin, tert-Butylamin, n-Pentylamin, n-Hexylamin, n-Heptylamin, n-Octylamin, n-Decylamin, n-Dodecylamin, 2-Ethylhexylamin, Stearylamin, Cetylamin oder Laurylamin, ferner Cyclopentylamin, Cyclohexylamin, Cyclooctylamin, Cyclododecylamin, Monoethanolamin, 1,2-Propanolamin, 1,3-Propanolamin, 1,4-Butanolamin, 1,6-Hexanolamin und Aminoethylethanolamin.

Bevorzugt wird die Reaktion in Gegenwart von mindestens einem Monoamin, Monool oder Mischungen aus mindestens einem Monool und mindestens einem Polyol durchgeführt, besonders bevorzugt in Gegenwart von mindestens einem Monool oder Mischungen aus mindestens einem Monool und mindestens einem Polyol und ganz besonders bevorzugt in Gegenwart von genau einem Monool oder einer Mischung aus genau einem Monool und genau einem Polyol.

Der Katalysator, der erfindungsgemäß in der Reaktion eingesetzt wird, ist ausgewählt 20 aus der Gruppe umfassend Zinnverbindungen, Cäsiumsalze, Alkalimetall(hydrogen)carbonate und tertiäre Amine.

Zinnverbindungen sind alle organometallischen Zinnverbindungen, bevorzugt Zinn-(II)-n-octanoat, Zinn-(II)-2-ethyl-l-hexanoat, Zinn-(II)-laurat, Dibutylzinnoxid, Dibutyl-25 zinndichlorid, Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinndimaleat oder Dioctylzinndiacetat, besonders bevorzugt sind Zinn(II)-n-octanoat, Zinn-(II)-2-ethyl-l-hexanoat, Zinn-(II)-laurat, Dibutylzinnoxid, Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat, ganz besonders bevorzugt sind Dibutylzinnoxid, Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat und insbesondere Dibutylzinndilaurat.

Zinnverbindungen sind jedoch toxikologisch bedenklich und daher erfindungsgemäß weniger bevorzugt, besonders dann, wenn sie in dem Reaktionsgemisch verbleiben. Demgegenüber sind Cäsiumsalze und Alkalimetall(hydrogen)carbonate unbedenklich.

35

40

30

Bevorzugte Cäsiumsalze sind dabei solche, in denen folgende Anionen enthalten sind: F", CI", CIO-, CIO₃-, CIO₄-, Br⁻, J⁻, JO₃-, CN⁻, OCN⁻, NO₂-, NO₃-, HCO₃-, CO₃²⁻, S²⁻, $\mathsf{SH}^{\text{-}},\,\mathsf{HSO_3}^{\text{-}},\,\mathsf{SO_3}^{\text{2-}},\,\mathsf{HSO_4}^{\text{-}},\,\mathsf{SO_4}^{\text{2-}},\,\mathsf{S}_2\mathsf{O}_2^{\text{2-}},\,\mathsf{S}_2\mathsf{O}_4^{\text{2-}},\,\mathsf{S}_2\mathsf{O}_5^{\text{2-}},\,\mathsf{S}_2\mathsf{O}_6^{\text{2-}},\,\mathsf{S}_2\mathsf{O}_7^{\text{2-}},\,\mathsf{S}_2\mathsf{O}_8^{\text{2-}},\,\mathsf{S}$ $\mathsf{H_2PO_2^-, H_2PO_4^-, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}, P_2O_7^{4-}, (OC_mH_{2m+1})^-, (C_mH_{2m-1}O_2)^-, (C_mH_{2m-3}O_2)^- \ sowied}$ $(C_{m+1}H_{2m-2}O_4)^{2-}$, wobei m für die Zahlen 1 bis 20 steht.

5

10

15

20

25

30

35

Besonders bevorzugt sind dabei Cäsiumcarboxylate, bei denen das Anion den Formeln $(C_mH_{2m-1}O_2)^-$ sowie $(C_{m+1}H_{2m-2}O_4)^{2-}$ mit m gleich 1 bis 20, gehorcht. Ganz besonders bevorzugte Cäsiumsalze weisen als Anionen Monocarboxylate der allgemeinen Formel $(C_mH_{2m-1}O_2)^-$ auf, wobei m für die Zahlen 1 bis 20 steht. Hierbei sind insbesondere zu erwähnen Formiat, Acetat, Propionat, Hexanoat und 2–Ethylhexanoat, ganz besonders bevorzugt ist Cäsium acetat.

Die Cäsiumsalze können dem Ansatz in fester Form, oder gelöster Form zugesetzt werden. Als Lösemittel sind polare, aprotische Lösemittel oder auch protische Lösemittel geeignet. Besonders geeignet sind neben Wasser auch Alkohole; ganz besonders geeignet sind Polyole, wie z.B. Ethan—, Propan— oder Butandiole und Glykolether.

Zur Verbesserung der Löslichkeit der Cäsiumsalze im Reaktionsmedium können diese gegebenenfalls mit Phasentransferkatalysatoren eingesetzt werden. Geeignete Phasentransferkatalysatoren sind beispielsweise Kronenether wie 18-Krone-6 oder Tetraalkylammoniumsalze wie Tetrabutylammoniumbromid.

Alkalimetall(hydrogen)carbonate sind beispielsweise die Carbonate Li₂CO₃, Na₂CO₃ und K₂CO₃ sowie die Hydrogencarbonate LiHCO₃, NaHCO₃ und KHCO₃, bevorzugt sind Na₂CO₃ und K₂CO₃ und besonders bevorzugt K₂CO₃.

Tertiäre Amine sind beispielsweise Trioctylamin, Tridodecylamin, Tribenzylamin, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, 1-Methylpyrrol, Pyridin, 4-Dimethylaminopyridin, Picolin, N,N'-Dimethylpiperazin, N-Methylmorpholin, N-Methylpiperidin, N-Ethylpiperidin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethylbenzylamin, N-Methylimidazol, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en oder 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en.

Bevorzugte Katalysatoren sind Cäsiumsalze und Alkalimetall(hydrogen)carbonate, besonders bevorzugt sind die Cäsiumsalze.

Weiterhin denkbar wären als Katalysatoren Alkoholate (beispielsweise Natrium- oder Kalium Alkoholate von C₁-C₄-Alkylalkoholen, bevorzugt Natrium- und Kalium- -methanolat und -ethanolat), Hydroxide (beispielsweise NaOH, KOH, Ca(OH)₂), Carboxylate (beispielsweise Natrium- oder Kaliumsalze von C₁-C₄-Alkylcarbonsäuren oder CICH₂COONa), Oxide (beispielsweise CaO, MgO, ZnO, Tl₂O₃, PbO), Phosphine (beispielsweise PPh₃), Zinksalze (ZnCl₂) und Ionentauscher (stark oder schwach alkalische Anionentauscher, wie z.B. DOWEX® MSA-1).

Der Katalysator wird üblicherweise in Mengen 0,001 bis 0,3 mol%, bevorzugt 0,005 bis 0,25, besonders bevorzugt 0,01 bis 0,2 und ganz besonders bevorzugt 0,02 bis 0,1 mol% bezogen auf die Ausgangsverbindung (II) eingesetzt.

Die Reaktion wird erfindungsgemäß bei einer Temperatur von mindestens 40 °C, bevorzugt mindestens 50, besonders bevorzugt mindestens 60 und ganz besonders bevorzugt mindestens 70 °C durchgeführt.

5

15

Die Reaktionstemperatur liegt bevorzugt oberhalb der Siedetemperatur des abzutrennenden Alkohols.

Erfindungsgemäß beträgt die obere Grenze der Temperatur nicht mehr als 120 °C, bevorzugt nicht mehr als 110 °C.

Eine unkatalysierte Reaktion benötigt in der Regel mindestens 110 °C um akzeptable Umsätze zu erbringen, gute Umsätze werden in der Regel erst ab 120 bis 130 °C erzielt. Durch derartige hohe Temperaturen wird jedoch häufig ein gefärbtes Produkt erhalten. Besonders empfindliche Substrate, wie beispielsweise polymerisierbare Monoole oder Polyole, neigen bei Temperaturen oberhalb von 130 °C zur thermischen Polymerisation und waren daher mit den aus dem Stand der Technik bekannten thermischen Umsetzungen nicht herstellbar.

- 20 Mithin ist das erfindungsgemäße Verfahren mit Vorteil zur Herstellung von 1,3,5-Triazincarbamaten und –harnstoffen mit mindestens einer polymerisierbaren Gruppe anwendbar.
- Werden polymerisierbare Verbindungen eingesetzt, kann die Reaktion bevorzugt in Gegenwart von Radikalstabilisatoren durchgeführt. Geeignete Radikalstabilisatoren sind dem Fachmann bekannt, bevorzugt sind 4-Methoxyphenol (100-4000 ppm), 2,6-Di-t-Butylhydrochinon (50-1000 ppm), Phenothiazin (10-500 ppm) oder Triphenylphosphit (50-1000 ppm).
- 30 Ein Vorteil der erfindungsgemäßen Reaktion ist, daß durch die Zugabe des erfindungsgemäßen Katalysators bei gleicher oder verkürzter Reaktionszeit und mindestens gleichen Umsätzen unter ansonsten gleichen Bedingungen um mindestens 10 °C, bevorzugt mindestens 15 und besonders bevorzugt mindestens 20 °C gegenüber der unkatalysierten Reaktion abgesenkt werden kann.

35

- Die Reaktionszeit ist je nach Substrat unterschiedlich und kann von 15 min bis 12 Stunden betragen, bevorzugt 30 min bis 10 Stunden, besonders bevorzugt 45 min bis 8 Stunden und ganz besonders bevorzugt 1 bis 7 Stunden.
- Die Stöchiometrie bzgl. eingesetztem Alkohol R¹OH, R²OH und R³OH bzw. Amin R¹NH₂, R²NH₂ und R³NH₂ im Verhältnis zu umzusetzenden Carbamatgruppen beträgt in der Regel 0,5 1,5 : 1 mol/mol, bevorzugt 0,7 1,3 : 1, besonders bevorzugt 0,8 bis

1,2:1, ganz besonders bevorzugt 0,8-1,1:1, insbesondere 0,9-1:1 und speziell 0,95-1,0:1 mol/mol.

Die Reaktion kann in Substanz oder in einem geeigneten Lösungsmittel erfolgen, d.h. einem Lösungsmittel, das nicht mit einem 1,3,5-Triazincarbamat oder –harnstoff reagiert. Dies können beispielsweise sein Aceton, Acetylaceton, Acetoessigester, Ethylacetat, Butylacetat, Ethylenglycoldimethylether, Ethylenglycoldiethylether, Ethylenglycoldi-n-butylether, Diethylenglycoldimethylether, Diethylenglycoldiethylether, Diethylenglycoldi-n-butylether, C₁-C₄-Alkylencarbonate, insbesondere Ethylencarbonat, 1,2- oder 1,3-Propylencarbonat , THF, Dioxan, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, 1,3-Dioxolan, *iso*-Butyl-methylketon, Ethylmethylketon, Diethylether, tert-Butylmethylether, tert-Butylethylether, n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol, Paraffine, Naphta, Mineralöl oder Petroletherfraktionen.

15

20

25

30

35

10

5

Bevorzugt wird die Reaktion in Substanz durchgeführt.

Die Umsätze, die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzielt werden, betragen in der Regel mindestens 40 %, bevorzugt mindestens 50 %, besonders bevorzugt mindestens 70 und ganz besonders bevorzugt mindestens 80 %.

Die Reaktion kann in einem unter den Reaktionsbedingungen inerten Gas oder Gasgemisch durchgeführt, beispielsweise solche mit einem Sauerstoffgehalt unter 10, bevorzugt unter 8, besonders bevorzugt unter 7 Vol%, bevorzugt sind Stickstoff, Argon, Helium, Stickstoff – Edelgas – Gemische, Kohlenstoffdi- oder –monooxid, besonders bevorzugt ist Stickstoff.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die freigesetzten niederen Alkohole R⁴OH, R⁵OH, R⁶OH in geeigneter Weise abgetrennt, wodurch das sich einstellende Reaktionsgleichgewicht zugunsten des Produktes verschoben wird.

Die Abtrennung des niederen Alkohols R⁴OH, R⁵OH, R⁶OH kann beispielsweise erfolgen durch Destillation, Strippen, Vakuum, azeotrope Entfernung, Absorption, Pervaporation und Diffusion über Membranen.

Bevorzugt ist Abdestillieren, gegebenenfalls unter Vakuum, was gegebenenfalls durch Strippen mit einem unter den Reaktionsbedingungen inerten Gas unterstützt werden kann.

40 Zum Strippen wird ein unter den Reaktionsbedingungen inertes Gas oder Gasgemisch durch das Reaktionsgemisch geleitet, beispielsweise durch Einperlung.

Absorption kann beispielsweise mit Molekularsieben (Porengröße z.B. im Bereich von etwa 3-10 Angström) erfolgen. Diffusion kann beispielsweise mit Hilfe geeigneter semipermeabler Membranen erfolgen.

5 Die Reaktion kann erfindungsgemäß kontinuierlich, diskontinuierlich oder semikontinuierlich oder semikontinuierlich.

Beispielsweise wird dazu das Ausgangsmaterial der Formel (II) vorgelegt und auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht.

10

15

Vor oder nach Erreichen der gewünschten Reaktionstemperatur kann der Katalysator zumindest teilweise zugegeben werden und mit der Alkohol/das Amin R¹XH, R²XH, R³XH vollständig, portionsweise oder kontinuierlich zugegeben werden. Falls der Katalysator noch nicht vollständig zugegeben worden ist, kann dieser ebenfalls portionsweise nachgegeben werden.

Es kann vorteilhaft sein, die Reaktionstemperatur im Verlauf der Reaktion zu steigern, beispielsweise um mindestens 10 °C, bevorzugt um mindestens 15 und besonders bevorzugt um mindestens 20 °C gegenüber der Temperatur zu Beginn der Reaktion.

20

30

Der Verlauf der Reaktion kann beispielsweise verfolgt werden, in dem man die Menge des freigesetzten Alkohols R⁴OH, R⁵OH und R⁶OH verfolgt und bei dem gewünschten Umsatz abbricht.

Die Reaktion kann beispielsweise durch Herunterkühlen oder durch direktes Abkühlen mit einem Lösungsmittel gestoppt werden.

Bevorzugt wird die Reaktion in einem rückvermischten Reaktionskessel durchgeführt, der beispielsweise durch Rühren, Eindüsen oder durch einen Umpumpkreislauf durchmischt werden kann.

Die Temperatureinstellung kann entweder über die Reaktorwände erfolgen oder durch einen im Umpumpkreislauf befindlichen Wärmetauscher.

Wird der freigesetzte niedere Alkohol R⁴OH, R⁵OH und R⁶OH durch Destillation und/oder Strippen abgetrennt, so kann dem Reaktor eine Packungs- oder Bodenkolonne aufgesetzt sein, für die 2 bis 10 theoretische Böden in der Regel ausreichend sind.

Zur Unterstützung der Abtrennung des niederen Alkohols kann ein leichtes Vakuum angelegt werden, beispielsweise kann die Reaktion bei einem Druck von 200 hPa bis Normaldruck, bevorzugt 300 hPa bis Normaldruck, bevorzugt 500 hPa bis

Normaldruck, ganz besonders bevorzugt bei 800 hPa bis Normaldruck und insbesondere bei Normaldruck durchgeführt werden.

Nach Beendigung der Reaktion kann das Reaktionsgemisch noch einer Wäsche und/oder Entfärbung unterzogen werden.

5

10

15

20

25

Zur Wäsche wird das Reaktionsgemisch in einem Waschapparat mit einer Waschflüssigkeit, beispielsweise Wasser oder einer 5 – 30 Gew%-igen, bevorzugt 5 – 20, besonders bevorzugt 5 – 15 Gew%-igen Kochsalz-, Kaliumchlorid-, Ammoniumchlorid-, Natriumsulfat- oder Ammoniumsulfatlösung, bevorzugt Wasser oder Kochsalzlösung, behandelt.

Die Wäsche kann beispielsweise in einem Rührbehälter oder in anderen herkömmlichen Apparaturen, z.B. in einer Kolonne oder Mixer-Settler-Apparatur, durchgeführt werden.

Falls erforderlich kann das Reaktionsgemisch einer Entfärbung, beispielsweise durch Behandlung mit Aktivkohle oder Metalloxiden, wie z.B. Aluminiumoxid, Siliciumoxid, Magnesiumoxid, Zirkonoxid, Boroxid oder Gemischen davon, in Mengen von beispielsweise 0,1 – 50 Gew%, bevorzugt 0,5 bis 25 Gew%, besonders bevorzugt 1 – 10 Gew% bei Temperaturen von beispielsweise 10 bis 100 °C, bevorzugt 20 bis 80 °C und besonders bevorzugt 30 bis 60 °C unterworfen werden.

Dies kann durch Zugabe des pulver- oder granulatförmigen Entfärbungsmittels zum Reaktionsgemisch und nachfolgender Filtration oder durch Überleiten des Reaktionsgemisches über eine Schüttung des Entfärbungsmittels in Form beliebiger, geeigneter Formkörper erfolgen.

Ein Vorteil der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß durch die erfindungsgemäße katalysierte Verfahrensführung weniger im Ausgangsprodukt enthaltene Carbamatgruppen –COOR⁴, –COOR⁵ bzw. –COOR⁶ hydrolysiert werden, als in der rein thermischen Verfahrensführung und somit bei Einsatz von 1,3,5-Triazin-tris-carbamaten als Ausgangsprodukte im erfindungsgemäßen katalysierten Verfahrensführung ein geringerer Anteil an 2-Amino-1,3,5-Triazin-4,6-biscarbamaten erhalten wird, als bei der thermischen, unkatalysierten Reaktionsführung. Diese 2-Amino-1,3,5-Triazin-4,6-biscarbamate neigen zur Kristallisation, führen daher also zu Ausfällungen im Produkt, und können zu optischen Defekten führen, wenn die so verunreinigten Produkte in einer Lackbeschichtung eingesetzt werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten 1,3,5-Triazincarbamate können verwendet werden zur Beschichtung von verschiedenen Substraten, wie z. B. Holz, Holzfurnier, Papier, Pappe, Karton, Textil, Leder, Vlies, Kunststoffoberflächen, Glas, Keramik, mineralische Baustoffe, Metalle oder beschichtete Metalle.

5

10

Bei einer Verwendung in Beschichtungsmittel können die erfindungsgemäß hergestellten 1,3,5-Triazincarbamate insbesondere in Grundierungen, Füllern, pigmentierten Decklacken und Klarlacken im Bereich Autoreparatur- oder Großfahrzeuglackierung eingesetzt werden. Besonders geeignet sind solche Beschichtungsmittel für Anwendungen, in denen eine besonders hohe Applikationssicherheit, Außenwitterungsbeständigkeit, Optik, Lösemittel-, Chemikalien- und Wasserfestigkeit gefordert werden, wie in der Autoreparatur- und Großfahrzeuglackierung.

Die Beschichtungen können thermisch und/oder – wenn sie radikalisch polymerisierbare Gruppen enthalten – durch aktinische Strahlung gehärtet werden.

Die Aushärtung der Beschichtung durch aktinische Strahlung kann die Verwendung eines Photoinitiators erfordern.

20 Für die thermische Härtung der Beschichtungen werden der Formulierung Polyolkompenten zugesetzt, so dass eine Vernetzung eintritt.

In dieser Schrift verwendete ppm- und Prozentangaben beziehen sich, falls nicht anders angegeben, auf Gewichtsprozente und -ppm.

25

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, aber nicht auf diese Beispiele einschränken.

Beispiele

30

Vergleichsbeispiel 1

In 100 ml n-Butanol wurden 1 g 2,4,6-Tris(methylcarbamoyl)-1,3,5-triazin gelöst und bei 110 °C gerührt.

35

Umsatz nach 280 Minuten: 78 % 2,4,6-Tris(butylcarbamoyl)-1,3,5-triazin. Der Umsatz an 2,4,6-Tris(butylcarbamoyl)-1,3,5-triazin wurde über HPLC bestimmt.

Beispiel 1

In einem 250-ml-Vierhals-Reaktionskolben, ausgestattet mit Destillierbrücke und Liebigkühler und Rührer, wurden 40,5 g n-Butanol vorgelegt und 0,5 ml butanolische Cäsiumacetatlösung (2,5 mg/l) zudosiert.

Nach Erreichen der Innentemperatur von 110 °C wurden 2,50 g 2,4,6-Tris(methylcarbamoyl)-1,3,5-triazin eingerührt und aufgelöst.

10 Das entstehende Methanol wurde abdestilliert.

Umsatz nach 280 Minuten: 85 % 2,4,6-Tris(butylcarbamoyl)-1,3,5-triazin (HPLC).

Vergleichsbeispiel 2

15

20

30

5

In einem 250-ml-Vierhals-Reaktionskolben, ausgestattet mit Destillierbrücke und Liebigkühler und Rührer, wurden in 4,74 g n-Butylacetat 6,0 g 2,4,6-Tris(methylcarbamoyl)-1,3,5-triazin, 6,97 g 2-Hydroxyethylacrylat, 12,5 mg 4-Methoxyphenol, 4 mg 2,6-Di-t-butyl-p-kresol und 0,3 mg Phenothiazin gelöst und auf eine Innentemperatur von 110 °C gebracht. Das entstehende Methanol wurde abdestilliert.

Umsatz nach 300 Minuten: 25 % des 2-Hydroxyethylacrylats, 4 % 2,4,6-Tris(2-ethoxyacrylato-carbamoyl)-1,3,5-triazin (HPLC).

25 Beispiel 2

In einem 250-ml-Vierhals-Reaktionskolben, ausgestattet mit Destillierbrücke und Liebigkühler und Rührer, wurden in 12,32 g n-Butylacetat 6,0 g 2,4,6-Tris(methylcarbamoyl)-1,3,5-triazin, 6,97 g 2-Hydroxyethylacrylat, 12,5 mg 4-Methoxyphenol, 4 mg 2,6-Di-t-butyl-p-kresol und 0,3 mg Phenothiazin sowie 0,96 mg Cäsiumacetat gelöst und auf eine Innentemperatur von 110 °C gebracht. Das entstehende Methanol wurde abdestilliert.

Umsatz nach 300 Minuten: 50 % des 2-Hydroxyethylacrylats, 17 % 2,4,6-Tris(2-ethoxy-acrylato-carbamoyl)-1,3,5-triazin (HPLC).

Beispiele 3 - 10

Eine Suspension aus 0,136 g p-Methoxyphenol, 0,045 g di-tert-Butyl-p-kresol, 0,003 g Phenothiazin, 0,016 g Dibutylzinndilaurat (DBTL), 2,4,6-Trisalkoxycarbamoyl-1,3,5-triazin, Diol und/oder Polyesterol sowie Hydroxyethylacrylat (HEA) wie in der Tabelle angegeben in 30,0 ml Methylisobutylketon (MIBK) wurde 4 Stunden bei 112 °C Bad-

WO 2005/100328 PCT/EP2005/003690

temperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung bei 52 °C Badtemperatur und einem Vakuum von 750 mbar 2 Stunden destilliert. Es wurde eine klare Harzlösung erhalten. Die eingesetzten molaren Mengen sind der Tabelle zu entnehmen.

5 Filmprüfungen

10

25

30

Die Harzlösungen wurden durch Zugabe von Methylisobutylketon auf eine Viskosität von ca. 3,5 Pas eingestellt und mit 4 Gewichtsprozent (bezogen auf den Feststoffgehalt) 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-on als Photoinitiator (Darocur® 1173 der Firma Ciba Spezialitätenchemie) gemischt. Die Beschichtungsmassen wurden mit Hilfe einer Kastenrakel auf das jeweilige Substrat aufgetragen und zum Entfernen des Lösemittels 30 Minuten bei 60 °C getrocknet.

Die Beschichtungen wurden durch 30 minütiges Tempern thermisch gehärtet oder unter einer undotierten Quecksilberhochdrucklampe (Leistung 120 W/cm) mit einem Lampenabstand zum Substrat von 12 cm und einer Bandgeschwindigkeit von 10 m/min etwa bei einer Temperatur von 100 °C belichtet oder zuerst belichtet und anschließend thermisch gehärtet.

Die Pendelhärte (PD) wurde nach DIN 53157 bestimmt und ist ein Maß für die Härte der Beschichtung. Die Angabe erfolgt in Sekunden bis zum Stillstand des Pendels (s). Hohe Werte bedeuten dabei hohe Härte. Die Filme zur Bestimmung der Pendelhärte wurden mit Hilfe einer Kastenrakel auf Glas aufgetragen. Die Schichtdicke vor der Härtung betrug 100 μm.

Die Erichsentiefung (ET) wurde nach DIN 53156 bestimmt und ist ein Maß für die Flexibilität und Elastizität. Die Angabe erfolgt in Millimeter (mm). Hohe Werte bedeuten hohe Flexibilität. Die Filme zur Bestimmung der Erichsentiefung wurden mit Hilfe einer Spiralrakel auf Blech aufgetragen. Die Schichtdicke vor der Härtung beträgt 50 μ m.

Tabelle 1

Beispiel	2,4,6- Tris(alkoxy- carbamoyl)- 1,3,5-triazin (mol)	HEA (mol)	Diol (mol)	Härtung	PD (s)	ET (mm)
3	0,4 1)	1,2	0,2 A	therm. photochem. photochem.+therm.	8 10 39	9,8 9,9 9,8
4	0,2 1)	0,6	0,05 A	therm. photochem. photochem.+therm.	17 21 76	9,8 9,8 9,4
5	0,1 1)	0,6	0,025 A	therm. photochem. photochem.+therm.	54 36 170	9,7 7,2 7,3
6	0,1 ²⁾	0,3	-	therm. photochem. photochem.+therm.	46 200 235	5,1 1,2 2,1
7	0,1 ²⁾	0,3	0,125 A	therm. photochem. photochem.+therm.	60 83 182	9,8 6,1 1,1
8	0,4 2)	1,2	0,008 A	therm. photochem. photochem.+therm.	126 153 235	5,1 1,1 3,8
9	0,4 2)	1,2	0,2 B	therm. photochem. photochem.+therm.	221 161 242	3,5 2,3 2,1
10	0,1 ²⁾	0,3	6,7 A 0,0067 B	therm. photochem. photochem.+therm.	66 129 210	4,5 1,1 1,1

- 1) 2,4,6-Tris(methoxycarbamoyl)-1,3,5-triazin
- 2) 2,4,6-Tris(methoxy/butoxy-carbamoyl)-1,3,5-triazin (molares Verhältnis Methyl:Butyl=60:40)
- A Polyester aus 1 mol Adipinsäure, 1 mol Isophthalsäure und 2 mol 1,6-Hexandiol, Molmasse ca. 1000 g/mol
- B 1,4-Butandiol

10

5

Die Beispiele zeigen, dass eine vollständige Härtung erst durch Kombination von thermischer und photochemischer Vernetzung erreicht wird. Auf diese Weise erhält man mit den erfindungsgemäßen Verbindungen außergewöhnlich harte Beschichtungen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von 1,3,5-Triazincarbamaten der Formel (I),

5

aus 1,3,5-Triazincarbamaten der Formel (II),

10

worin

 Y^1 und Z^1 entweder beide Wasserstoff oder Y^1 eine Gruppe der Formel – (CO)-O-R 4 und Z^1 eine Gruppe der Formel –(CO)- X^1 -R 1 ,

15

 Y^2 und Z^2 entweder beide Wasserstoff oder Y^2 eine Gruppe der Formel – (CO)-O-R⁵ und Z^2 eine Gruppe der Formel –(CO)- X^2 -R²,

20

 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und R^6 jeweils unabhängig voneinander den Rest eines Alkohols oder Amins und

 X^{1} , X^{2} und X^{3} jeweils unabhängig voneinander Sauerstoff oder unsubstituierten Stickstoff (NH)

25

bedeuten,

dadurch gekennzeichnet, dass

30

man die Reaktion bei einer Temperatur von 40 bis 120 °C und

in Gegenwart mindestens eines Katalysators durchführt, der ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Zinnverbindungen, Cäsiumsalze, Alkalimetall(hydrogen)-carbonate und tertiäre Amine.

- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur zwischen 60 und 110 °C beträgt.
- Verfahren nach einem der vorstehenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Resten R¹, R² und R³ unabhängig voneinander um C₁ C₁8-Alkyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes C₂ C₁8-Alkyl, C₂ C₁8-Alkenyl, C6 C₁2-Aryl, C5 C₁2-Cyclo-alkyl oder einen fünf- bis sechsgliedrigen, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder
 Schwefelatome aufweisenden Heterocyclus, wobei die genannten Reste jeweils durch Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiert sein können, sowie ferner um Reste

15 -(CO)-R⁷, -(CO)-O-R⁷ oder -(CO)-(NH)-R⁷,

worin

R⁷ C₁ – C₁₈-Alkyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes C₂ – C₁₈-Alkyl, C₂ – C₁₈-Alkenyl, C₆ – C₁₂-Aryl, C₅ – C₁₂-Cycloalkyl oder einen fünf- bis sechsgliedrigen, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisenden Heterocyclus, wobei die genannten Reste jeweils durch Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiert sein können bedeuten kann,

handelt.

- Verfahren nach einem der vorstehenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
 daß die Alkohole R¹OH, R²OH und R³OH bzw. Amine R¹NH₂, R²NH₂ und R³NH₂,
 eine Siedepunktsdifferenz von mindestens 20 °C gegenüber dem höchstsiedenden der Alkohole R⁴OH, R⁵OH und R⁶OH aufweisen.
- Verfahren nach einem der vorstehenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
 daß es sich bei mindestens einem der Alkohole R¹OH, R²OH und R³OH um ein alkoxyliertes Monool der Formel

$$R^8-O-[-X_{i-}]_n-H$$

40 handelt, worin

R8 C1 - C18-Alkyl sein kann,

n eine positive ganze Zahl zwischen 1 und 50 und

jedes X_i für i=1 bis n unabhängig voneinander ausgewählt sein kann aus der Gruppe -CH₂-CH₂-O-, -CH₂-CH(CH₃)-O-, -CH(CH₃)-CH₂-O-, -CH₂-C(CH₃)₂-O-, -C(CH₃)₂-CH₂-O-, -CH₂-CHVin-O-, -CHVin-CH₂-O-, -CH₂-CHPh-O- und -CHPh-CH₂-O-,

worin Ph für Phenyl und Vin für Vinyl steht.

- 10 6. Verfahren nach einem der vorstehenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei mindestens einem der Alkohole R¹OH, R²OH und R³OH um ein Monool handelt, das mindestens eine polymerisierbare Gruppe und genau eine Hydroxygruppe trägt.
- 15 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Verbindungen, die mindestens eine polymerisierbare Gruppe und genau eine Hydroxygruppe tragen um solche der Formeln
 - (III) H₂C=CR⁹-CO-O-R¹⁰-OH,

20

30

5

- (IV) $H_2C=CR^9-CO-O-[-X_{i-}]_k-H$ oder
- (V) H₂C=CH-O-R¹⁰-OH
- 25 handelt,

worin

R9 Wasserstoff oder Methyl, bevorzugt Wasserstoff,

R¹⁰ einen zweiwertigen linearen oder verzweigten C₂-C₁₈-Alkylenrest,

 X_{i} die gleiche Bedeutung hat wie in Anspruch 5 ausgeführt und

k eine positive ganze Zahl von 1 bis 20

bedeutet.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einer der Alkohole R¹OH, R²OH und R³OH ausgewählt ist unter Polyetherolen oder Polyesterolen unter der Voraussetzung, daß gleichzeitig mindestens einer der Alkohole R¹OH, R²OH und R³OH ein Monool mit mindestens einer polymerisierbaren Gruppe und genau einer Hydroxygruppe ist.

5

10

15

- Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die niederen Alkohole R⁴OH, R⁵OH und R⁶OH destillativ aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt werden.
- 10. Verwendung von 1,3,5-Triazincarbamaten und -harnstoffen hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche in der Beschichtung von Substraten ausgewählt aus der Gruppe umfassend Holz, Holzfurnier, Papier, Pappe, Karton, Textil, Leder, Vlies, Kunststoffoberflächen, Glas, Keramik, mineralische Baustoffe, Metalle und beschichtete Metalle.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern pal A cation No
PCT/EP2005/003690

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C07D251/70						
According to	According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC					
_	SEARCHED currentation searched (classification system followed by classification system followed by classifi	tion cymbole)				
IPC 7	CO7D	ion symbols)				
Documenta	tion searched other than minimum documentation to the extent that	such documents are included in the fields s	earched			
Electronic d	ata base consulted during the international search (name of data base	ase and, where practical, search terms used	i)			
EPO-In	ternal, WPI Data, BEILSTEIN Data, C	HEM ABS Data				
С. ДОСИМ	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the re	levant passages	Relevant to claim No.			
А	DE 101 51 564 A1 (BASF AG) 30 April 2003 (2003-04-30) cited in the application claim 1; examples 1-7		1-10			
						
			,			
,						
			-			
Furth	ner documents are listed in the continuation of box C.	χ Patent family members are listed i	n annex.			
° Special ca	tegories of cited documents :	"T" later document published after the inte	rnational filing date			
	ent defining the general state of the art which is not ered to be of particular relevance	or priority date and not in conflict with cited to understand the principle or the invention	the application but eory underlying the			
filing d		"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to				
which	nt which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another ı or other special reason (as specified)	involve an inventive step when the do "Y" document of particular relevance; the c	laimed invention			
*O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means Cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled						
	ent published prior to the international filing date but an the priority date claimed	in the art. *& document member of the same patent family				
Date of the	actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report				
1	5 July 2005	29/07/2005				
Name and n	nailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2	Authorized officer				
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Seelmann, I				

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

on patent family members

Internation Appearion No
PCT/EP2005/003690

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10151564 A	1 30-04-2003	BR 0213227 CN 1575285 WO 03035628 EP 1440065 JP 2005511546 US 2004249149	A 02-02-2005 A1 01-05-2003 A1 28-07-2004 T 28-04-2005

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

International enzeichen PCT/EP2005/003690

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES						
111/	ÎPK 7 CO7D251/70					
	ternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Kla	ssifikation und der IPK				
	RCHIERTE GEBIETE ter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbo	ole)				
IPK 7	CO7D					
Recherchier	te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so	oweit diese unter die recherchierten Gebiete	fallen			
Während de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N	Name der Datenbank und evtl. verwendete S	Suchbegriffe)			
EPO-In	ternal, WPI Data, BEILSTEIN Data, Ch	HEM ABS Data				
į						
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN					
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	e der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.			
Α	DE 101 51 564 A1 (BASF AG)		1-10			
	30. April 2003 (2003-04-30) in der Anmeldung erwähnt					
	Anspruch 1; Beispiele 1-7					
	•					
	•		,			
			·			
1.						
•						
			,			
	,					
'						
	And the state of t					
	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	Siehe Anhang Patentfamilie				
T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der						
aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden						
E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *X* Veröffentlichung die geginnet ist, eines Brieffitesgenrich zureifelbette.						
L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- schelnen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Be						
soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) **Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen						
*O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht werden, wehr die veröffentlichung mit einer Oder mit einer Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist						
P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist **Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist						
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts						
1!	15. Juli 2005 29/07/2005					
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Bevollmächtigter Bediensteter						
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk						
	Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Seelmann, I				

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung ", die zuselben Patentfamilie gehören

Intern: nzeichen
PCT/EP2005/003690

	Im Recherchenbericht Datum der angeführtes Patentdokument Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
	DE 10151564	A1	30-04-2003	BR CN WO EP JP US	0213227 A 1575285 A 03035628 A1 1440065 A1 2005511546 T 2004249149 A1	31-08-2004 02-02-2005 01-05-2003 28-07-2004 28-04-2005 09-12-2004
- 1						